

**RESIN ORGANIC PHOTOCHROMIC PRODUCT**

**Publication number:** JP62288830  
**Publication date:** 1987-12-15  
**Inventor:** MAACHIN RITSUKUUTSUDO; JIYON DEBITSUDO  
HETSUPUWAASU  
**Applicant:** PILKINGTON BROTHERS PLC  
**Classification:**  
- international: C09K9/02; B60J1/00; B60J3/04; C07D498/10;  
C07D498/20; C09B9/02; G02C7/10; G03C1/685;  
G03C1/73; C09K9/02; B60J1/00; B60J3/00;  
C07D498/00; C09B9/00; G02C7/00; G03C1/685;  
G03C1/73; (IPC1-7): C09K9/02; G03C1/733  
- european: C07D498/10; C07D498/20; G03C1/685  
**Application number:** JP19870104851 19870430  
**Priority number(s):** GB19860010709 19860501

**Also published as:**

 EP0245020 (A2)  
 US4913544 (A1)  
 FI871826 (A)  
 EP0245020 (A3)  
 BR8702162 (A)

more &gt;&gt;

Report a data error here

Abstract not available for JP62288830

Abstract of corresponding document: **EP0245020**

A plastic organic photochromic article, typically a lens such as an ophthalmic lens or a window such as a vehicle roof light, comprising a plastics host material having a photochromic compound incorporated therein or applied thereto, the article being characterised in that it exhibits the following properties, measured at Air Mass 2 at 25 DEG C: (a) an integrated visible transmission in the faded state (B.IVT) ranging from 90 to 25%, (b) an integrated visible transmission in the darkened state (D.IVT) ranging from 1 to 50%, preferably 4 to 30%, (c) the rate of darkening of the article when it is exposed to actinic radiation is such that 88% of the darkening range is achieved in 30 seconds or less, i.e. T8830 secs, (d) the rate of fading of the article from its fully darkened condition is such that more than 60% of the optical density range is recovered in 60 seconds, i.e. % ODG-1 60%, and (e) the induced optical density of the article, i.e. the change in the optical density of the article, in moving from the faded state (B.IVT) to the darkened state (D.IVT), is greater than 0.45. Typically, the photochromic compound is a spiro-oxazine compound of general formula (II), <CHEM> D

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-288830

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月15日

G 03 C 1/733  
C 09 K 9/028205-2H  
B-6755-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑭ 発明の名称 プラスチック有機フォトクロミック物品

⑮ 特 願 昭62-104851

⑯ 出 願 昭62(1987)4月30日

優先権主張 ⑰1986年5月1日⑱イギリス(GB)⑲8610709

⑳ 発 明 者 マーチン・リックウツ イギリス国マーシーサイド セント ヘレンズ エミリー  
ド ストリート40㉑ 発 明 者 ジョン・デビッド・ヘ イギリス国プレストン フルウッド モールゲート1  
ップワース㉒ 出 願 人 ビルキントン・ブラザーズ・ピーエルシー イギリス国マーシーサイド グブリューエイ10 3 テイ  
ーティー セント ヘレンズ プレスコット ロード (番  
地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 プラスチック有機フォトクロミ  
ック物品

## 2. 特許請求の範囲

1. 混入または被着したフォトクロミック化合物を有するプラスチック ホスト材料からなるプラスチック有機フォトクロミック物品において、25℃、エアーマス2で測定して次に示す特性を示すプラスチック有機フォトクロミック物品。

(a) 90～25%の範囲の退色状態(B, JVT)における連続可視透過率、

(b) 1～50%、好ましくは4～30%の範囲の暗状態(O, IVT)における連続可視透過率、

(c) 化学線にさらした場合、88%の暗くなる範囲が30秒またはこれ以下、すなわちT<sub>88</sub>。

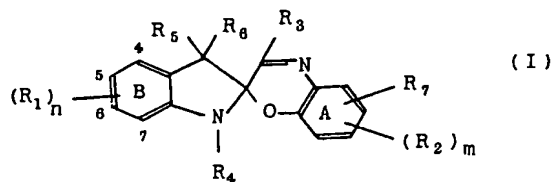
&lt;30秒で達成できる物品の暗くなる速度、

(d) 60%以上の光学密度の範囲が60秒で、すなわち%ODG-1 &gt;60%で回復するような完全暗状態からの物品の退色速度、および

(e) 退色状態(B, IVT)から暗状態(O, JVT)に移動する際、0.45以上である物品の誘導光学密度、すなわち、物品の光学密度の変化。

2. プラスチック ホスト材料に混入または被着するフォトクロミック化合物が、次の一般式(I)で表されるフォトクロミック化合物である特許請求の範囲第1項記載のフォトクロミック物品。

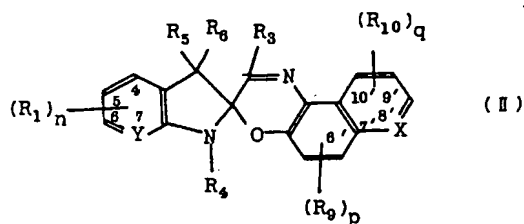
一般式(I)：

(式中、nは1～4の整数を示し、mは1、2または3を示し、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>のそれぞれは(i)水素原子または式-NR' R''のアミン官能基を示し、この場合R'およびR''はそ

れぞれ水素原子またはアルキル、シクロアルキルまたはフェニル基、またはその置換された基、または1または2個以上のヘテロ原子を含むシクロヘテロアルキル環または置換シクロヘテロアルキル環であるアミン官能基を示し、(ii)  $-R$ ,  $-OR$ ,  $-SR$ ,  $-COR$ または $-COOR$ 基を示し、この場合  $R$  は水素、アルキル、アリールまたはヘテロアリールを示し、(iii)  $-X$ ,  $-CH_2X$ ,  $-CHX_2$ 、および $-CX_3$ を示し、この場合  $X$  はハロゲンを示し、または(iv)  $-NO_2$ ,  $-CN$  および $-SCN$ を示し、この場合環  $A$  は常に6位において上述するアミン官能基である基  $R_2$  で置換されており；

$R_1$  は $-H$ 、アルキル、アルケニル、フェニル、フェニルアルキルおよびモノ-、ジ-またはトリ-置換フェニルまたはアルコキシを示し；

$R_3$  および  $R_6$  のそれぞれは $-H$ 、アルキル、アルケニル、フェニルおよびベンジルの如きフェニルアルキル、モノ-、ジ-またはトリ-置換フェニルを示し、または  $R_3$  および  $R_6$  は共



(式中、 $R_1$ ,  $R_3$  および  $R_6$  のそれぞれは (i) 水素原子または $-NR'R''$  のアミン官能基を示し、この場合  $R'$  および  $R''$  のそれぞれは水素原子またはアルキル、シクロアルキルまたはフェニル基、またはその置換された基、または1または2個以上のヘテロ原子を含むシクロヘテロアルキル環または置換シクロヘテロアルキル環であるアミン官能基を示し、(ii)  $-R$ ,  $-OR$ ,  $-SR$ ,  $-COR$ または $-COOR$ 基を示し、この場合  $R$  は水素、アルキル、アリールまたはヘテロアリールを示し、(iii)  $-X$ ,  $-CH_2X$ ,  $-CHX_2$  および $-CX_3$ を示し、この場合  $X$  はハロゲンを示し、または(iv)  $-NO_2$ ,  $-CN$  および $-SCN$ を示し、この場合基( $R_2$ )は常に6'-位において上記アミン官能基を含む

にスピロ炭素、ノルボルナンおよびアダマンタンを包含する脂環式を示し；

$R_2$  は水素原子、またはアルキル、アリールまたはヘテロアリール基を示し；

$R_7$  は上記  $R_1$  または  $R_2$  について規定する基を示し、または環  $A$  に付着する環システムを示し、この環システムは芳香族環および/または脂環式環を受け入れることができ、またこの環システムは必要に応じて1または2個以上置換基  $R_8$  を付着でき、この  $R_8$  は上記  $R_1$  および  $R_2$  について規定する基を示し；および

環  $B$  は、必要に応じて1または2個以上の環窒素原子を含有できる)。

3. 混入または被着するフォトクロミック化合物が次の一般式(II)で表されるフォトクロミック化合物である特許請求の範囲第1項記載のフォトクロミック物品。

一般式(II)：

のとし；

$n$  は1~4の整数を示し；

$p$  は1または2を示し；

$q$  は1, 2または3を示し；

$=X-$  および  $=Y-$  はそれぞれ

$\geq N$  または  $\geq C-R_{10}$  を示し、この場合  $R_{10}$  は上述すると同様の意味を有し；および  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  および  $R_6$  は上記式(I)において示したと同様の意味を有する)。

4. 一般式(II)のフォトクロミック化合物は、式において  $n$  が1を示し； $R_1$  が水素原子または5-アルコキシ置換基、好ましくは5-メトキシ、または5-ハロゲン置換基、好ましくは5-クロロ置換基を示し； $R_2$  が水素原子を示し、 $R_4$ ,  $R_5$  および  $R_6$  のそれぞれがアルキル基、好ましくはメチルを示し； $p$  が1を示し；および  $R_3$  が6'-ピペリジン、6'-モルホリノ、6'-N-メチルピペラジノ、6'-N-フェニルピペラジノ、6'-テトラヒドロイソキノリノ、6'-インドリノ、6'-

チオモルホリノ、6'-ホモペリジノ、6'-(1,2,3,4,4a,9a-ヘキサヒドロカルバゾリノまたは6'-アジリジノ置換基を示し；qが1を示し；R<sub>1</sub>が水素原子または9'-アルコキシ置換基、好ましくは9'-メトキシを示し；Xが7-位置に位置する-CH=または-N=を示し；およびYが-CH=または-N=を示す化合物である特許請求の範囲第3項記載のフォトクロミック物品。

5. フォトクロミックスピロ-オキサジン化合物が1種または2種以上の

6'-インドリノ-1,3,3-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

1,3,3-トリメチル-1,6'-ビペリジノスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

9'-メトキシ-1,3,3-トリメチル-1,6'-ビペリジノスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

b〕〔1,4〕オキサジン〕、

1,3,3-トリメチル1,6'-(N-フェニルピペラジノ)スピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

6'-(1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリノ)-1,3,3-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

6'-ホモペリジノ-1,3,3-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔1,2-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

6'-アジリジノ-1,3,3-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

6'-ジメチルアミノ-1,3,3-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

6'-ジメチルアミン-1,3,3-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ベンゾ〔1,4〕オキサジン〕、

6'-ジメチルアミノ-1,3,3-トリメチルス

5-メトキシ-1,3,3-トリメチル-1,6'-ビペリジノスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

1,3,3-トリメチル-1,6'-モルホリノスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

5-メトキシ-1,3,3-トリメチル-1,6'-モルホリノスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

9'-メトキシ-1,3,3-トリメチル1,6'-モルホリノスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

5-クロロ-1,3,3-トリメチル1,6'-モルホリノスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

1,3,3-トリメチル1,6'-チオモルホリノスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

1,3,3-トリメチル-6'-(N-メチルピペラジノ)スピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-

スピロ〔インドリン-2,3'-3H-ベンゾ〔1,4〕オキサジン〕、

6'-インドリノ-1,3,3-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ピリド〔3,2-f〕〔1,4〕ベンゾオキサジン〕、

1,3,3-トリメチル1,6'-ビペリジノスピロ〔7-アザインドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

6'-インドリノ-1,3,3-トリメチルスピロ〔7-アザインドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕、

である特許請求の範囲第2または3項記載のフォトクロミック物品。

6. プラスチックホスト材料はポリオール（アシルカーボネート）単量体の重合体、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレートのようなポリ（アルキルアクリレート）、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチラ

ート、ポリ（ビニル アセテート）、ポリ（ビニル アルコール）、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエチレン テレフタレート、ポリスチレン、ポリ（スチレン メチルメタクリレート）共重合体、ポリ（スチレン アクリロニトリル）共重合体およびポリブチラールから選択する光学的に透明なプラスチックである特許請求の範囲第1～5項のいずれか一つの項記載のフォトクロミック物品。

7. プラスチック ホスト材料は直鎖または分枝鎖脂肪族または芳香族液体ポリオールのメタクリレートまたはアクリレートの光学的に透明な重合体または共重合体である特許請求の範囲第1～5項のいずれか一つの項記載のフォトクロミック物品。
8. プラスチック ホスト材料はトリエチレングリコール ジメタグリレート、エチレングリコール ジメタクリレート、1,3-ブチレングリコール ジメタリクレートまたはトリメ

チロールプロパン トリメタクリレートの重合体または共重合体である特許請求の範囲第7項記載のフォトクロミック物品。

9. プラスチック ホスト材料はジエチレングリコール-ビス（アリル カーボネート）の重合体または共重合体である特許請求の範囲第6項記載のフォトクロミック物品。
10. 物品に混入するスピロ オキサジン化合物の量を重合体ホスト材料の容量に対して0.05～5重量%にした特許請求の範囲第2～9項のいずれか一つの項記載のフォトクロミック物品。
11. 物品は光学レンズの形態である特許請求の範囲第1～10項のいずれか一つの項記載のフォトクロミック物品。
12. 物品は眼鏡用レンズである特許請求の範囲第11項記載のフォトクロミック物品。
13. 物品をウインドー パネルに組み込む特許請求の範囲第1～10項のいずれか一つの項記載のフォトクロミック物品。

14. 物品は車両用ルーフ ライトの形態である特許請求の範囲第13項記載のフォトクロミック物品。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はフォトクロミック物品、特にプラスチック マトリックスに有機フォトクロミック材料を含む物品、例えばフォトクロミック眼鏡用レンズ（ophthalmic lenes）、および車両ルーフ ライトのようなウインドーに関する。

フォトクロミックは可逆的物理現象であって、この現象は、あるクラスの化合物に観察されており、化合物を化学線にさらした場合に色を変え、化学線の影響から除いた場合には最初の色に戻るが見出されている。

プラスチック フォトクロミック レンズは知られており、例えば米国特許第4215010号明細書、ヨーロッパ特許出願第0141407号明細書、英国特許出願第2117390号明細書および国際特許出願第85/02619号明細書に記載されている。これらの特許明細書には重合ホスト材料（polymerised host

material）に混入してフォトクロミック特性を、ホスト材料に付与するのに適当な多くのスピロオキサジン化合物が記載されている。

プラスチック有機フォトクロミック ウインドーは知られており、例えば米国特許第3508810号明細書に記載されており、この米国特許明細書にはガラスシート間のポリビニル ブチラール中間層に混入したフォトクロミック スピロピランを有するフォトクロミック ウインドーが記載されている。

本発明においては、従来において知られているプラスチック有機フォトクロミック物品より暗条件（darkened condition）において濃い色変化（denser colouring）を有すプラスチック有機フォトクロミック物品を開発した。

本発明の特徴は、混入または被着したフォトクロミック化合物を有するプラスチック ホスト材料からなるプラスチック有機フォトクロミック物品において、25℃、エアーマス（Air Mass）2で測定して次に示す特性を示すフォトクロミック

物品にある：

(a) 90～25%の範囲の退色状態 (faded state)

(B, IVT) における連続可視透過率 (integrated visible transmission)、

(b) 1～50%、好ましくは4～30%の範囲の暗状態 (darkened state) (D, IVT) における連続可視透過率

(c) 化学線にさらした場合、88%の暗くなる範囲 (darkening range) が30秒またはそれ以下、すなわち、 $T_{88} < 30$ 秒で達成できる物品の暗くなる速度、

(d) 60%以上の光学密度の範囲が60秒で、すなわち、%ODG-1 > 60%で回復するような完全暗状態からの物品の退色速度、および

(e) 退色状態 (B, IVT) から暗状態 (D, IVT) に移動する際、0.45以上である物品の誘導光学密度、すなわち、物品の光学密度の変化。

ここにおいて「連続可視透過」または「IVT」とは、光源からの放射  $S_\lambda$  (この場合、インターナショナル コミッション オブ ライティング

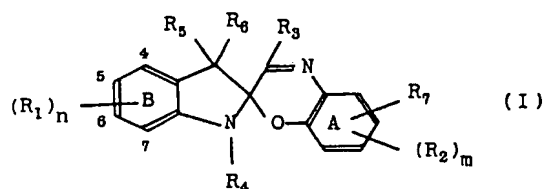
(International Commission of Lighting) CIE

1964で規定された光源C (日光)、および検出器の感度  $D_\lambda$  (この場合、CIE1964 スタンダード カロリメトリック オブザーバー (standard colourimetric observer) で規定された) を考慮した重量平均透過率 (weighted average transmission) を意味する。すなわち、次の式で示すことができる：

$$IVT = \frac{\int_{380}^{770} T_\lambda \cdot S_\lambda \cdot D_\lambda \cdot d_\lambda}{\int_{380}^{770} D_\lambda \cdot S_\lambda \cdot d_\lambda}$$

本発明においては、特に上述する濃い色変化を有するフォトクロミック物品が次に示す式 (I) で表されるフォトクロミック化合物を固体透明なプラスチック ホスト材料に被着または混入することによって得られることを見出した：

一般式 I



上記式 (I) において、 $n$  は 1～4 および  $m$  は 1, 2 または 3 の整数を示し、 $R_1$  および  $R_2$  のそれぞれは (i) 水素原子または式  $-NR'R''$  のアミン官能基 (amine functionality) を示し、この場合  $R'$  および  $R''$  はそれぞれ水素原子、またはアルキル、シクロアルキルまたはフェニル基、またはその置換された基、または 1 または 2 個以上のヘテロ原子を含むシクロヘテロアルキル環または置換シクロヘテロアルキル環であるアミン官能基を示し、(ii)  $-R$ ,  $-OR$ ,  $-SR$ ,  $-COR$  または  $-COOR$  基を示し、この場合  $R$  は水素、アルキル、アリールまたはヘテロアリールを示し、(iii)  $-X$ ,  $-CH_2X$ ,  $-CHX_2$  および  $-CX_3$  を示し、この場合  $X$  はハロゲンを示し、または (iv)  $-NO_2$ ,  $-CN$  および  $-SCN$  を示し、この

場合環 A は常に 6 位において上述するアミン官能基である基  $R_2$  で置換されており；

$R_3$  は  $-H$ 、アルキル、アルケニル、フェニル、フェニルアルキルおよびモノ-, ジ- またはトリ- 置換フェニルまたはアルコキシを示し；

$R_5$  および  $R_6$  のそれぞれは  $-H$ 、アルキル、アルケニル、フェニルおよびベンジルの如きフェニルアルキル、モノ-, ジ- またはトリ- 置換フェニルを示し、または  $R_5$  および  $R_6$  は共にスピロ炭素、ノルボルナンおよびアダマンタンを包含する脂環式を示し；

$R_7$  は水素原子、またはアルキル、アリールまたはヘテロアリール基を示し；

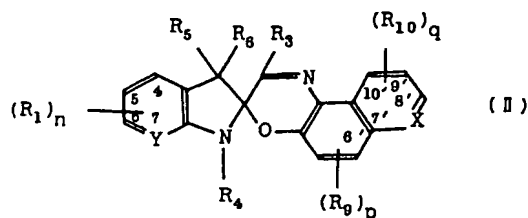
$R_1$  は上記  $R_1$  または  $R_2$  について規定する基を示し、または環 A に付着する環システムを示し、この環システムは芳香族環および/または脂環式環を受け入れることができ、またこの環システムは必要に応じて 1 または 2 個以上置換基  $R_8$  を付着でき、この  $R_8$  は上記  $R_1$  および  $R_2$  について規定する基を示し；および

環Bは、必要に応じて1または2個以上の環窒素原子を含有できる。

ここに記載する「芳香族」および「脂環式」とはヘテロ-芳香族およびヘテロ-脂環式を包含するものとする。

一般式Ⅰのフォトクロミック スピロー オキサジン化合物としては次の式Ⅱで示すスピロー オキサジンが好ましい：

式 II



上記式 II において、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  のそれぞれは (i) 水素原子または  $-NR'R''$  のアミン官能基を示し、この場合  $R'$  および  $R''$  のそれぞれは水素原子、またはアルキル、シクロアルキルまたはフェニル基、またはその置換された基、または

= 基は 8', 9' または 10' 一位において同様に位置することができ、および  $Y$ -基は 4, 5 または 6 一位において同様に位置することができる。

本明細書において「低級アルキル」とは1~8個の炭素原子のアルキル基を意味するものとする。

基R<sub>3</sub>は水素原子が好ましい。

疑いを避けるために、置換基 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ または $R_4$ は上述する置換シクロヘテロアルキル環であるアミン官能基を示し、このシクロヘテロアルキル環の置換基はシクロヘテロアルキル環に付着する1または2個以上の他の環のシステムの形態を取ることができ、この環システムは飽和または不飽和環を含むことができる。かかる飽和アミン官能基の例としては、次の式で示すテトラヒドロイソキノリン置換基、インドリン置換基またはヘキサヒドロカルバゾール置換基を挙げるができる：

1 または2個以上のヘテロ原子を含むシクロヘテロアルキル環または置換シクロヘテロアルキル環であるアミン官能基を示し、(ii) -R, -OR, -SR, -CORまたは-COOR 基を示し、この場合 R は水素、アルキル、アリールまたはヘテロアリールを示し、(iii) -X, -CH<sub>2</sub>X, -CHX<sub>2</sub> および -CX<sub>3</sub> を示し、この場合 X はハロゲンを示し、または (iv) -NO<sub>2</sub>, -CN および -SCN を示し、この場合基(R<sub>9</sub>)は常に6'-位において上記アミン官能基を含むものとし；

$n$  は  $1 \sim 4$  の整数を示し；

$p$  は 1 または 2 を示し ;

$q$  は 1, 2 または 3 を示し;

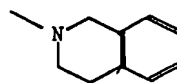
= X- および = Y- はそれぞれ

$\geq N$  または  $\geq C - R_1$  を示し、この場合  $R_1$  は上述すると同様の意味を有し；および

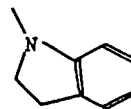
$R_3, R_4, R_5$  および  $R_6$  は上記式 (I) において示したと同様の意味を有する。

上記式Ⅱは7'-位において-X=基および7'-位において=Y-基を示しているが、しかし上記位置のほかに、または上記位置の代わりに-X

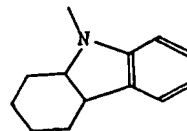
## テトラヒドロイソキノリン置換基



インドリン置換基



ヘキサヒドロカルバゾール置換基



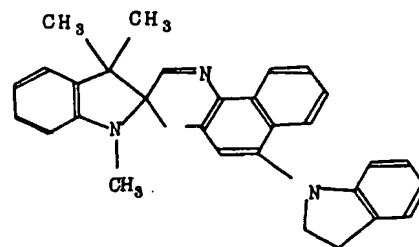
プラスチック ホスト材料に混入 (incorporation) または被着 (application) するのに好ま

しいフォトクロミック材料は、一般式Ⅱにおいて  $n$  が1を示し； $R_1$  が水素原子または5-アルコキシ置換基、好ましくは5-メトキシ、または5-ハロゲン置換基、好ましくは5-クロロ置換基を示し； $R_2$  が水素原子を示し； $R_4$ 、 $R_5$  および  $R_6$  のそれぞれがアルキル基、好ましくはメチルを示し； $p$  が1を示し；および  $R_9$  が例えば6'-ビペリジノ、6'-モルホリノ、6'-N-メチルピペラジノ、6'-N-フェニルピペラジノ、6'-テトラヒドロイソキノリノ、6'-インドリノ、6'-チオモルホリノ、6'-ホモビペリジノ、6'-(1,2,3,4,4a,9a-ヘキサヒドロカルバソリノまたは6'-アジリジノ置換基を示し； $q$  が1を示し； $R_{10}$  が水素原子または9'-アルコキシ置換基、好ましくは9'-メトキシを示し； $X$  が7-位置に位置する-CH= または -N= を示す化合物である。

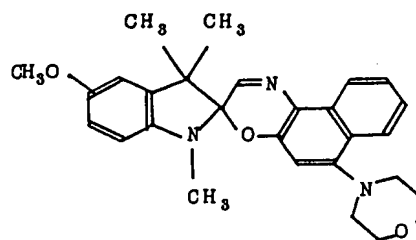
一般式Ⅱの特に好ましい化合物は次に示す式の化合物である：

6'-インドリノ-1,3,3-トリメチルスピロ

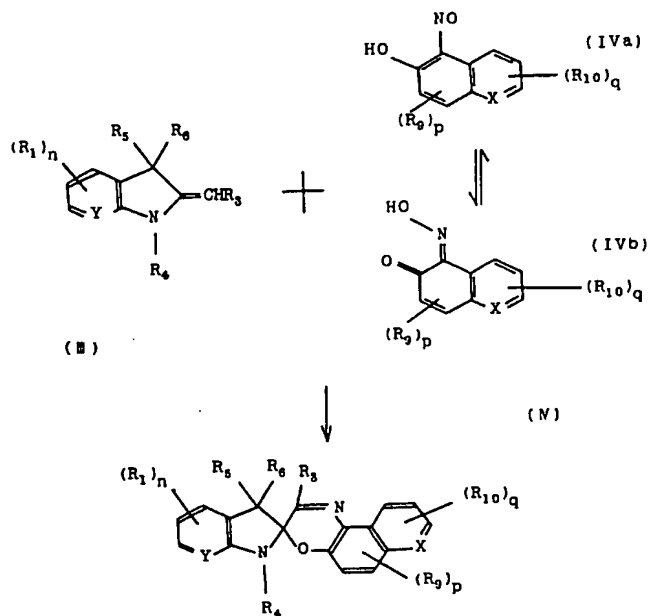
〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン；



5-メトキシ-6'-モルホリノ-1,3,3-トリメチラルススピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン；



一般式Ⅲの新規なフォトクロミック化合物は次に示す反応式に基づく一般的な製造方法により作ることができる：





この方法は米国特許第3578602号明細書に記載されているように $\alpha$ -トロロ $\beta$ -ナフトール誘導体と2-メチレンインドール化合物との反応に基づくものである。

一般式Ⅰの化合物は相当する出発材料を用いて同様にして作ることができる。

一般式Ⅱの化合物を作るために、式Ⅳの適当なニトロソ-ヒドロキシ誘導体を式Ⅲの適当なインドリンと反応する。あるいは、またメチオジドのようなインドレニウム塩(indolenium salt)を式Ⅲのインドリンの代わりに用いることができる。

一般に、2種の出発材料はトリクロロエチレンまたはトルエンの如き溶剤に還流させて共に反応させる。インドレニウム塩を用いる場合には、トリエチレンアミンのような塩基を存在させる必要がある。所望のスピロ-オキサジン生成物を分離し、クロマトグラフ分離および結晶化の如き通常の技術によって精製する。

適当なプラスチック-ホスト材料の例としては、例えばポリオール(アリル-カーボネート)単量

体の重合体、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレートのようなポリ(アキルアクリレート)、セルロース-アセテート、セルロース-トリアセテート、セルロース-アセテート-プロピオネート、セルロース-アセテート-ブチラート、ポリ(ビニル-アセテート)、ポリ(ビニル-アルコール)、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエチレン-テレフタレート、ポリスチレン、ポリ(スチレン-メチルメタクリレート)共重合体、ポリ(スチレン-アクリロニトリル)共重合体およびポリビニルブチラールから選択する光学的に透明なプラスチックを挙げることができる。また、透明な重合体の透明な共重合体および配合物をホスト材料として適当に用いることができる。

好ましいホスト材料は、トリエチレン-グリコール-ジメタクリレート(TEGDM)、または商品名「CR-39」として市販されている材料、すなわちジメチレン-グリコール-ビス(アリル-カーボネート)の如き光学的に透明な重合有機材料である。

一般式Ⅰのフォトリソミック-スピロ-オキサジン化合物は当業技術において知られている通常の方法によって、例えばヨーロッパ特許明細書第141407号に例示されている方法によってプラスチック-ホスト材料に被着または混入することができる。一般に、この方法はフォトリソミック化合物をホスト材料に溶解するか、または分散する。フォトリソミック化合物はホスト材料に「吸収(imbibition)」によって分散することができ、すなわち、フォトリソミック化合物をホスト材料に浸漬、熱移送または気相移送の如き適当な移送機構による拡散によって分散することができる。

更に、プラスチック-ホスト材料を高い反応性多官能単量体から形成する場合には、フォトリソミック化合物をプラスチック-ホスト材料に直接流し込みプロセス(direct casting process)によって混入することができる。この直接流し込みプロセスは、スピロ-オキサジン化合物の劣化を防止するために高い反応性多官能単量体および低い触媒濃度を使用し、このプロセスは高反応性多

官能単量体および該単量体の容量に対して0.01~1重量%の重合触媒からなる混合物に上記単量体の容量に対して0.05~5重量%のフォトリソミック-スピロ-オキサジン化合物を混合し、生成した重合性組成物を型に導入し、およびこの組成物を硬化させて付形(shaped)合成プラスチック物品を形成することからなる。

プラスチック-レンズは通常の直接流し込みプロセスを用いて形成でき、この場合フォトリソミック-スピロ-オキサジン化合物を混入する重合性組成物を型に導入し、次いで加熱によって硬化する。適当な硬化条件は、例えば室温から100℃の範囲にわたる温度で、一般に約5時間にわたって加熱するようにする。代表的な硬化スケジュールは、硬化すべき材料を初め40℃の温度から80~90℃の温度まで約5時間にわたって上昇させ硬化するようにする。

直接流し込みプロセスにおいて使用する高反応性多官能単量体はグリコールまたはビスフェノールの如き直鎖または分枝鎖脂肪族または芳香族液

体ポリオール、メタクリレートまたはアクリレートが好ましい。特定単量体としては、例えばエチレングリコールジメタクリレートまたはジアクリレート、およびジ、トリおよびテトラエチレングリコールの相当するジメタクリレートまたはジアクリレート；1,2-プロピレングリコール、1,2-ジプロピレングリコール、1,2-トリプロピレングリコールおよび1,3-ブチレングリコールのジメタクリレート；プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオールおよびデカンジオールのジメタクリレート；トリメチロールエタン トリメタクリレート、トリメチロールプロパン トリメタクリレート、ペンタエリトリール トリメタクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール ジメタクリレートおよび1,4-シクロヘキサジオール ジメタクリレートを挙げることができる。

また、反応性多官能単量体の混合物を使用することができる。

高反応性多官能単量体は単独で、または生成重

合体の衝撃強さ、流し込み性(castability) および着色性(tintability) のような物理的特性を加減するのに添加できる他の共重合体一官能単量体の存在で用いることができる。添加できる共単量体は反応性多官能単量体の容量に対して30重量%まで、好ましくは5~15重量%の割合で使用できる。

代表的な共単量体としては、例えば仕上げレンズの衝撃抵抗を改善するのに添加できるシクロヘキシル メタクリレート、n-ブチル メタクリレートおよびラウリル メタクリレートの如きアルキル メタクリレート；成形物品の形成中に生ずる収縮を低くするのに添加できるエトキシ化ビスフェノール-Aジメタクリレート；および重合中、重合体の型面に対する接着性を改良するヒドロキシメタクリレートおよびヒドロキシブチルメタクリレートの如きヒドロキシアリル メタクリレートを挙げることができる。

他の共単量体添加物としては、例えばメタクリル酸、ベンジル メタクリレートのようなアリ-

ル メタクリレート、アリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリル メタクリレート；およびエトキシエチル メタクリレートのようなポリエーテル モノアクリレートまたはモノメタクリレートを挙げることができる。

上述する直接流し込みプロセスに使用する触媒は当業技術において使用されている通常の遊離基重合触媒、特に過酸化ベンゾイルのような有機過酸化物およびイソプロピルパーオキシジカーボネートのようなパーオキシジカーボネートである。触媒の使用量はできるだけ低くし、単量体の容量に対して、0.01~1重量%にする。

プラスチック ホスト材料に混入するフォトクロミック化合物は、一般にホスト材料の容量に対して0.05~5重量%の割合で使用できる。しかしながら、フォトクロミック化合物の使用量は臨界的でなく、フォトクロミック化合物を被着または混入するのに使用する方法により変えることができる。特に、スピロ-オキサジン化合物を物品の表面に被着または吸収させる場合には、かかる化

合物を0.05重量%以下の割合で通常使用するのが好ましい。

一般に、本発明による物品は使用する化合物の性質によって影響するが退色条件において青白い着色、および暗条件において紫~青色を示す。

必要に応じて、物品の色は通常の水ベース染料または色味剤(tints)で変えることができる。例えば、退色条件において灰色または褐色になり、かつ日光にさらした場合に青/灰色に黒ずむ物品を作ることができる。

次に、本発明を実施例について説明する。

#### 実施例1

6'-インドリノ-1,3,3'-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕の製造

1-ニトロソ-2-ナフトール(17.3g; 0.1 モル) およびインドリン (23.8g; 0.2 モル) をトリクロエチレン (150 cm<sup>3</sup>) に還流下で加熱して溶解した。この沸騰溶液に、1,3,3'-トリメチル-2-メチレンインドリン(17.3g; 0.1 モル) をトリクロ

ロエチレン (100 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を30分間にわたって滴々添加した。還流下での沸騰を3時間にわたり継続した。

反応生成物から溶剤を除去し、油状物をシリカに吸着させ溶離剤として酢酸エチル-ライトペトロリウム (light petroleum) を用いてシリカにおいてクロマトグラフした。溶剤の蒸発によって6'-インドリノ-1,3,3-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕を得た。mp 255 ~ 257 °C, <sup>1</sup>Hnmr: δ 1.36, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 2.77, s, (3H), NMe; 3.17, m, (2H), CH<sub>2</sub>; 3.93, m, (2H), NCH<sub>2</sub>; 6.93, s, (1H), 5'-H; 7.69, s, (1H), 2'-H.

#### 実施例 2

1,3,3-トリメチル-6'-ビペリジノスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕の製造

4-ビペリジノ-1,2-ナフトキノン (24.1g; 0.01モル) を4-モルホリノ-1,2-ナフトキノンの製造に知られていると同じ方法で作った。次いで、

この生成物を塩酸ヒドロキシルアミン (0.83g; 0.012モル) と2時間にわたり還流下で加熱した。反応生成物からピリジンを除去し、残留物を塩化メチレンに溶解し、水およびブラインで洗浄し、乾燥し、最後に溶剤を蒸発して油状物を得た。この油状物をシリカに吸着させ、溶離剤としてメタノール/塩化メチレンを用いてシリカにおいてクロマトグラフした。溶剤を蒸発して4-ビペリジノ-1,2-ナフトキノンモノキシム (monoxime), m. p. 135 ~ 7 °C [式IV bを有する互変異性形態の式IVの化合物] を得た。この化合物を1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリンと沸騰トリクロエチレン中において反応させた。溶剤を除去し、生成油状物をシリカにおいてクロマトグラフして1,3,3-トリメチル-6'-ビペリジノスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕を得た。m. p. 230-2 °C, <sup>1</sup>Hnmr (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.35, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 1.71, br, (6H) (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 2.75, s, (3H) NMe; 3.01, br, (4H) N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 6.57, s, (1H) 5'-H; 7.61, (1H) 2'-H.

#### 実施例 3 ~ 20

実施例 1 または 2 に記載すると同様にして多数のフォトクロミックスピロオキサジン化合物を作った。これらの化合物を次の表 I に示す。また、表 I には各化合物について測定して得た融点および部分 (partial) nmr データを示している。

表 I

実施例 No.	スピロオキサジン 化合物および物理的特性
3.	9'-メトキシ-1,3,3-トリメチル-6'-ビペリジノスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕 mp 180-181 °C, <sup>1</sup> H nmr (CDCl <sub>3</sub> ): δ 1.36, s, (6H), 3,3-Me <sub>2</sub> ; 1.70 brm, (6H), (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; 2.75, s, (3H), NMe; 2.85, brm, (4H), N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; 3.99, s, (3H), OCH <sub>3</sub> ; 6.44, s, (1H), 5'-H; 7.59, s, (1H) 2'-H.
4.	5-メトキシ-1,3,3-トリメチル-6'-ビペリジノスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕 mp 150-2 °C, <sup>1</sup> Hnmr (CDCl <sub>3</sub> ): δ 1.35, s, (6H), 3,3-Me <sub>2</sub> ; 1.70, br, (6H), (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; 2.70, s, (3H), NMe; 3.01, br, (4H), N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; 3.80, s, (3H), OMe; 6.58, s, (1H), 5'-H; 7.60, s, (1H), 2'-H.

5. 1,3,3-トリメチル-6'-モルホリノスピロ [インドリン-2,3'-3H-ナフト (2,1-b) ] (1,4) オキサジン] mp 196℃, <sup>1</sup>H nmr(CDCl<sub>3</sub>): δ 1.36, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 2.75, s, (3H), NMe; 3.06, m, (4H), N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 3.96, m, (4H), O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 6.62, s, (1H), 5'-H; 7.47, s, (1H), 2'-H.
6. 5-メトキシ-1,3,3-トリメチル-6'-モルホリノスピロ [インドリン-2,3'-3H-ナフト (2,1-b) ] (1,4) オキサジン] mp 172-3℃, <sup>1</sup>H nmr(CDCl<sub>3</sub>): δ 1.35, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 2.74, s, (3H), N-Me; 3.07, m, (4H), N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 3.81, s, (3H), O-Me; 3.95, m, (4H), O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 6.64, s, (1H), 5'-H; 7.52, s, 1H 2'-H.
7. 9'-メトキシ-1,3,3-トリメチル-6'-モルホリノスピロ [インドリン-2,3'-3H-ナフト (2,1-b) ] (1,4) オキサジ (1H), 5'-H; 7.64, s, (1H), 2'-H.
10. 1,3,3-トリメチル-6'-(N-メチルピペラジノ)スピロ [インドリン-2,3'-3H-ナフト (2,1-b) ] (1,4) オキサジン] mp 203-4℃, <sup>1</sup>H nmr(CDCl<sub>3</sub>): δ 1.35, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 2.41\*, s, (3H), NMe; 2.75m, (3H), NMeおよび(4H) N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 3.10, m, (4H), N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 6.61, s, (1H) 5'-H; 7.64, s, (1H), 2'-H.
11. 1,3,3-トリメチル-6'-(N-フェニルピペラジノ)スピロ [インドリン-2,3'-3H-ナフト (2,1-b) ] (1,4) オキサジン] mp 207-208℃, <sup>1</sup>H nmr(CDCl<sub>3</sub>): δ 1.37, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 2.77, s, (3H), NMe; 3.35, brm, (8H), (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 6.66, s, (1H), 5'-H; 7.65, s, (1H), 2'-H.
12. 6'-(1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリ
- ン] mp 197-200℃, <sup>1</sup>H nmr(CDCl<sub>3</sub>): δ 1.36, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 2.76, s, (3H), NMe; 3.04, brm, (4H), N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 3.94, brm, (4H), O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 4.00, s, (3H), OMe; 6.48-8.03, m, (8H) 芳香族
8. 5-クロロ-1,3,3-トリメチル-6'-モルホリノスピロ [インドリン-2,3'-3H-ナフト (2,1-b) ] (1,4) オキサジン] mp 196℃, <sup>1</sup>H nmr(CDCl<sub>3</sub>): δ 1.34, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 2.73, s, (3H), NMe; 3.07, m, (4H), N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 3.96, m, (4H), O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 6.60, s, (1H), 5'-H; 7.62, s, (1H), 2'-H.
9. 1,3,3-トリメチル-6'-テオモルホリノスピロ [インドリン-2,3'-3H-ナフト (2,1-b) ] (1,4) オキサジン], mp 184-5℃, <sup>1</sup>H nmr(CDCl<sub>3</sub>): δ 1.34, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 2.75, s, (3H), NMe; 2.90, m, (4H), N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 3.30, m, (4H), S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 6.61, s, (1H), 5'-H; 7.65, s, (1H), 2'-H.
13. 6'-ホモベリジノ-1,3,3-トリメチルスピロ [インドリン-2,3'-3H-ナフト (1,2-b) ] (1,4) オキサジン], mp 225℃, <sup>1</sup>H nmr(CDCl<sub>3</sub>): δ 1.35, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 1.80, br, s, (8H), (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; 2.75, s, (3H), NMe; 3.25, br, (4H), N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 6.63, s, (1H), 5'-H; 7.60, s, (1H), 2'-H.
14. 6'-アジリジノ-1,3,3-トリメチルスピロ [インドリン-2,3'-3H-ナフト (2,1-b) ] (1,4) オキサジン] mp 168-170℃, <sup>1</sup>H nmr(CDCl<sub>3</sub>): δ 1.35, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 2.25, br, s, (4H), N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 2.75, s, (3H) pNMe; 6.50, s, (1H), 5'-H; 7.62, s, (1H),

- 2'-H.
15. 6'-ジメチルアミノ-1,3,3-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕mp 172-173℃、<sup>1</sup>H nmr(CCl<sub>4</sub>) ; δ 1.36, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 2.75, (3H), NMe; 2.88, s, (6H), NMe; 6.59, s, (1H), 5'-H; 7.62, s, (1H), 2'-H.
16. 6'-ジメチルアミノ-1,3,3-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ベンゾ〔1,4〕オキサジン〕, mp 138-9℃、<sup>1</sup>H nmr(CCl<sub>4</sub>) ; δ 1.30, s, (3H), 3-Me; 1.35, s, (3H), 3-Me; 2.76, s, (3H), NMe; 2.92, s, (6H), NMe<sub>2</sub>.
17. 6'-ジメチルアミノ-1,3,3-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ベンゾト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕, mp 192℃、<sup>1</sup>H nmr(CCl<sub>4</sub>) ; δ 1.37, s, (6H) 3,3-Me<sub>2</sub>; 2.98, s, (3H) NMe; 3.25, m, (2H) CH<sub>2</sub>; 4.00, m, (2H) NCH<sub>2</sub>; 6.73-8.70, m, (12H) 芳香族H; 7.67, s, (1H) 2'-H.
- (1,4) オキサジン〕 mp 143-5℃、<sup>1</sup>H nmr(CCl<sub>4</sub>) ; δ 1.12, t, (6H), (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 1.28, s, (3H), 3-Me; 1.35s, (3H), 3-Me; 2.76s, (3H), NMe; 13.29, q, (4H), N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.
18. 6'-インドリノ-1,3,3-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ピリド〔3,2-f〕〔1,4〕ベンゾオキサジン〕, mp 231-3℃、<sup>1</sup>H nmr(CCl<sub>4</sub>) ; δ 1.36, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 2.78, s, (3H), NMe; 3.20, m, (2H), CH<sub>2</sub>; 4.23, m, (2H), NCH<sub>2</sub>; 7.64s, (1H), 2'-H.
19. 1,3,3-トリメチル-6'-ビペリジノスピロ〔7-アザインドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕, mp 211℃、<sup>1</sup>H nmr(CCl<sub>4</sub>) ; δ 1.36, s, (6H), 3,3-Me<sub>2</sub>; 1.71, br, (6H), (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 2.94, s, (3H), NMe; 6.56, s, (1H), 5'-H; 7.60s, (1H), 2'-H.
20. 6'-インドリノ-1,3,3-トリメチルスピロ〔7-アザインドリン-2,3'-3H-ナフ

実施例 I ~ 20 において得た各スピロオキサジン化合物と一般式 I および II の化合物との関係を次の表 II および III に示す。

表 II  
一般式 II の化合物

実施例No	-X=	-Y=	R <sub>1</sub>	n	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	p	R <sub>7</sub>	q
1	7'-C=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-インドリノ	1	H	1
2	7'-C=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-ビペリジノ	1	H	1
3	7'-C=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-ビペリジノ	1	9'-CH <sub>3</sub> O	1
4	7'-C=	7-C=	5-CH <sub>3</sub> O	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-ビペリジノ	1	H	1
5	7'-C=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-モルホリノ	1	H	1
6	7'-C=	7-C=	5-CH <sub>3</sub> O	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-モルホリノ	1	H	1
7	7'-C=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-モルホリノ	1	9'-CH <sub>3</sub> O	1
8	7'-C=	7-C=	5-Cl	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-モルホリノ	1	H	1
9	7'-C=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-チオモルホリノ	1	H	1
10	7'-C=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-N-メチル-ビペラジノ	1	H	1
11	7'-C=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-N-フェニルビペラジノ	1	H	1
12	7'-C=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-(1,2,3,4-テトラヒドロキノリン)	1	H	1
13	7'-C=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-ホモビペリジノ	1	H	1
14	7'-C=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-アジリジノ	1	H	1
15	7'-C=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-ジメチルアミノ	1	H	1
18	7'-N=	7-C=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-インドリノ	1	H	1
19	7'-C=	7-N=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-ビペリジノ	1	H	1
20	7'-C=	7-N=	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-インドリノ	1	H	1

表 III  
一般式 I の化合物

実施例No	R <sub>1</sub>	n	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>
16	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-ジメチルアミノ	H
17	H	1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6'-ジエチルアミノ	H

実施例 1～20において得た数種のスピロ-オキサジン化合物および 2 種の他のスピロ-オキサジン（比較の目的のための）をプラスチックホスト材料に混入してプラスチック製フォトリソミックレンズを作った。

眼鏡レンズを界面をフレキシブルなガスケットでシールした 1 対のガラス型からなるプラノレンズ型 (plano lens mould) を用いる普通の直接流し込み法を用いて作った。型キャビティに単量体としてトリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDM) からなる熱硬化性組成物、開始剤として 0.1 重量%（単量体の容量に対して）の過酸化ベンゾイルおよび 0.2 重量%（単量体の容量に対して）の式 I および II のスピロ-オキサジン化合物を充填した。型内のかかる混合物を約 4 時間にわたり 75～95℃の温度で加熱して硬化した。

実施例 1～20 の各スピロ-オキサジン化合物および 2 種の比較材料を混入した作ったレンズについて測定した結果を表 IV に示す。

実施例 1 および 2 において得られる発色団はス

スピロ-オキサジン形態であり、アミン官能の置換基は存在していなかった。比較例1のスピロ-オキサジンは9'-メトキシ-1,3,3'-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕であり、また比較例2のスピロ-オキサジンは1,3,3'-トリメチルスピロ〔インドリン-2,3'-3H-ナフト〔2,1-b〕〔1,4〕オキサジン〕であった。

表IVの結果には退色または脱色(bleached)状態(B, IVT)におけるレンズの連続可視透過率および暗状態(D, IVT)におけるレンズの連続可視透過率を含んでいる。これらの値は各材料に対して達成できる典型的な目視フォトクロミック範囲(visual photocromic range)を示しており、また日のささない所で使用する場合の材料の適性を示している。本発明によって作ったレンズの完全暗状態(fully darkened state)とは、10分間、エアーマス2において標準環境模擬条件にさらした後、25℃においてレンズによって達成された状態を示す〔Parry Moon J. Franklin Inst. 230, p583

~617(1949) 参照〕。一般に紫色調化合物(purple colouring compound)は青色調材料より広い範囲を示すことが表IVの結果からわかる。

$\lambda_{max}$  における範囲は発色団の最大吸収点における脱色および暗透過率を与え、誘導光学密度(100)は次に示す式から計算する。

$$100 = \log_{10} \frac{BT}{DT}$$

0.76~2.6の範囲の本発明におけるスピロ-オキサジンの高い誘導光学密度は試料の極めて濃い色調(dense colouring)を示す。これらの結果は、比較例1および2の発色団によって得られた0.29~0.23の誘導光学密度の値と極めて対照的である。

フォトクロミック応答の速度の表示は、暗状態において、全有効透過範囲( $T_{90}$ )の88%にわたって、レンズに対して要求される時間を比較することによって得ることができる。表IVは、本発明におけるすべての化合物が60秒以下、一般に30秒以下の $T_{90}$ として表示される暗くなる速い速度を示

している。

レンズが暗状態から退色する速度の比較は%ODG-1値と比較して得られる。この事は1分間の退色後に回復する誘導光学密度の割合(%)を与える。%ODG-1の値が高いほど、レンズの退色速度は速くなる。速い退色速度は50%以上の%ODG-1で示され；表IVに示す結果では、本発明におけるすべての化合物が50%以上、一般に70%以上の%ODG-1を示している。

また、本発明においては、本発明によるレンズが良好な疲れ抵抗を示すことを確かめた。

表 IV(a)

各例のスピロ-オキサジン 色	1	9	13	8	16	17	18
B, IVT	86.4	81.8	48.0	77.9	92.9	89.3	53.2
D, IVT	19.0	22.9	7.5	19.9	37.9	31.8	9.5
$\lambda_{max}$ 吸収範囲	77/3	70/3	31/1	70/4.5	88/18	86/10	49.5/1.0
100	1.41	1.37	1.49	1.19	0.69	0.93	1.69
$T_{90}$ (秒)	3	6	48	15	12	15	9
% ODG-1	69	62	60	73	75	65	79

表 IV (b)

各例のスピロオキサジン	2	5	10	11	4	15	6	12
色	紫	青味がかった紫	紫	紫	青	紫	青	青味がかった紫
B. IVT	69.5	77.6	60.3	70.2	63.3	53.8	50.2	59.7
D. IVT	14.3	21.4	15.1	16.3	23.5	8.9	21.7	12.3
$\lambda_{max}$ における範囲	68/6	68/6	57/2	59.5/2.5	45/4.5	39/0.1	54/9.5	52/4
100	1.05	1.05	1.45	1.38	1.00	2.6	0.76	1.11
$T_{90}$ (秒)	18	10	6	8	15	6	18	6
% ODG-1	80	75	88	76	69	80	68	71

表 IV (c)

各例のスピロオキサジン	3	7	19	20	比較例1	比較例2
色	紫	紫	紫	青	青	青
B. IVT	57.2	53.7	71.4	73.0	90.5	98.5
D. IVT	6.1	11.9	13.5	9.9	44.4	66.7
$\lambda_{max}$ における範囲	66/3.7	61/2.5	66.2/2.1	77.5/1.8	88/45	90/52
100	1.25	1.39	1.50	1.63	0.29	0.23
$T_{90}$ (秒)	42	13	10	6	30	24
% ODG-1	75	63	64	75	72	77

## 実施例21~22

実施例1に記載するようにして作ったレンズを Yorkshire Chemicals より供給された太陽堅牢色調褐色 (Sola fast tint brown) および太陽堅牢色調灰色のそれぞれによる前色味付け (pretinting) で修正して褐色前色味付け (実施例21) または灰色前色味付け (実施例22) を有するレンズを得た。

各レンズの光学特性を次に示す：

実施例	21	22
前色味付け	褐色	灰色
色	灰／褐	灰／青
B. IVT (%)	31	38
D. IVT (%)	9	9
$\lambda_{max}$ における範囲	37/2.5	44/1.6
100	1.17	1.44
$T_{90}$ (秒)	6	6
% ODG-1	65	69



上述する結果から、実施例21において褐色ー前色味付けレンズは31/9のIVT 範囲を示し、実施例1と比較して暗くなる(darkening) または退色する(fading) 速さにおいて損失なく灰褐色に暗くなることがわかる。同様に、実施例22において灰色ー前色味付けレンズは38/9の作業範囲(working range)で青/灰色に暗くなり、また実施例1と比較して暗くなるまたは退色する速さに損失のないことがわかる。前色味付けの広い範囲は任意の一般に入手しうるレンズ染料の普通使用によって得ることができる。

実施例1~20から選択するスピロ- オキサジン化合物をプラスチック ホスト材料に混入して自動車のルーフ ライトに利用できるように積層構造を作った。実施例1および2のスピロ- オキサジン化合物の混合物をポリビニルブチラールとクロロホルムに溶解した。溶液をガラスシートに吹付けて薄く、均一の被膜を形成した。次いで、吹付けられたガラスシートを第2のガラスシートに中間層としてポリビニルブチラール シートを用

いて貼合わせ、普通のようにオートクレーブ処理し、最初のガラスシートの吹付け表面をポリビニルブチラール シートと接触させた。

化学線にさらした際、積層体は濃い青に変わり、積層体を透過する光に相当して減少した。積層体の縁をシールしてその付近におけるフォトクロミック材料の過度の劣化を防止した。

ルーフライトの光学特性を次に示す：

色	紫/青
B. IVT	82
D. IVT	10.9
$\lambda_{max}$ における範囲	82/2.4
10D	1.53
T <sub>400</sub>	4
%ODG-1	95

これらの結果から、フォトクロミック ルーフライトは本発明によるフォトクロミック材料を用いて作った眼鏡用レンズに比較する光学特性を示

すことがわかる。当業技術において、眼鏡用レンズおよび車両ルーフ ライトはスピロ- オキサジンで作ることのできる多くのフォトクロミック物品の単なる1例である。建築用ウインドー、車両用ウインドーまたはフィルタの如き他の用途に応用できる。

特許出願人 ビルキントン・ブラザーズ・  
ビーエルシー

代理人弁理士 杉 村 暁 秀



同 弁理士 杉 村 興 作

